

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09050823
PUBLICATION DATE : 18-02-97

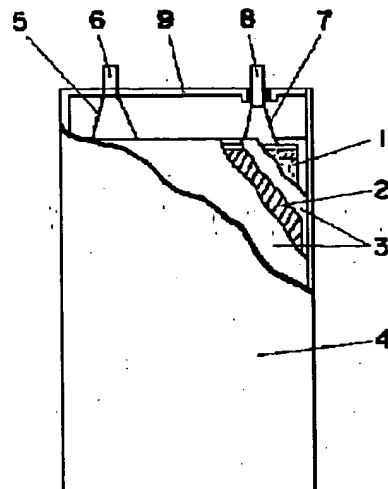
APPLICATION DATE : 10-11-95
APPLICATION NUMBER : 07317373

APPLICANT : RICOH CO LTD;

INVENTOR : OSAWA TOSHIYUKI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 2/02

TITLE : SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To practically prevent the corrosion of a vessel and/or a collector made of aluminum, and provide a high energy capacity by using both predetermined sulfonate and lithium salt as the electrolyte salt of an electrolyte layer together.

SOLUTION: As the electrolyte salt of an electrolyte layer, both at least one kind selected out of a group composed of sulfonate shown by a predetermined formula and a salt except lithium sulfonate are used together. In the case of a button, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $(1)\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(2)\text{LiOCF}_3\text{SO}_2(3)$, $\text{LiCR}_q(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n(4)$ are used as the predetermined formulas. (In the formula, R is an alkyl group, q and n are positive integers. Where, the sum of q and n is 3.) As lithium salt except lithium sulfonate, LiX (X is selected out of a group composed of PF_6 , SbF_6 , AsF_6 , ClO_4 , and AlCl_4 .) is used. Thereby, in a battery formed material made of aluminum or mainly made of the aluminum, a vessel is not allowed to react with the lithium to realize high energy.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-50823

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
				Z
2/02			2/02	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-317373	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月10日	(72) 発明者	藤井 俊茂 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願平7-158647	(72) 発明者	木村 興利 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32) 優先日	平7(1995)6月1日	(72) 発明者	家地 洋之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム電池の容器および／または集電体、特にアルミニウムで作られた容器および／または集電体が実用上腐食が無く、かつ高エネルギー容量を有する電池の提供。

【解決手段】 少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、リチウムもしくはリチウム化合物からなる負極活物質層、および負極集電体層の積層構造体と外装容器からなる二次電池において、該外装容器がアルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなり、かつ電解質層の電解質塩が下式(1)、(2)、(3)および(4)で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種とスルホン酸リチウム塩以外の少なくとも1種のリチウム塩とを併用することを特徴とする二次電池。

【化1】 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (1)

$\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (2)

$\text{LiOCF}_3\text{SO}_2$ (3)

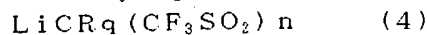
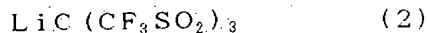
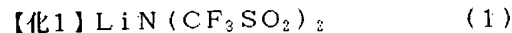
$\text{LiCR}_q(\text{CF}_3\text{SO}_2)_n$ (4)

(式中、Rはアルキル基であり、qおよびnは正の整数

を表わす。ただし、qとnの合計は3である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、リチウムもしくはリチウム化合物からなる負極活物質層、および負極集電体層の積層構造体と外装容器からなる二次電池において、該外装容器がアルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなり、かつ電解質層の電解質塩が下式(1)、(2)、(3)および(4)で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種とスルホン酸リチウム塩以外の少なくとも1種のリチウム塩とを併用することを特徴とする二次電池。



(式中、Rはアルキル基であり、qおよびnは正の整数を表す。ただし、qとnの合計は3である。)

【請求項2】 請求項1記載の二次電池において、容器から絶縁された2つの端子を有し、該端子がステンレス、ニッケルもしくはそれらの合金からなることを特徴とする二次電池。

【請求項3】 請求項1または2記載の二次電池において、正極活物質層が無機活物質材料と導電性高分子材料との複合材料である二次電池。

【請求項4】 請求項3記載の二次電池において、無機活物質材料が五酸化バナジウムであり、導電性活物質材料がポリアニリンである二次電池。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載の二次電池において、電解質の溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合溶媒である二次電池。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載の二次電池において、電解質層が固体電解質である二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩は目ざましいものがあり、とりわけOA分野においてはデスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチルカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて新しいメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中でこれらの電力をささえる二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛蓄電池やニッカド電池に代わる高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速

に進められてきた。リチウム二次電池においては、電極面積を広げて電流放電時の電池特性を良好にするために、正極板と負極板とをセパレーターを介して渦巻き状に巻回して電池が構成される場合が多い。このようなときに構成される電池の形状としてはほとんどが円筒形である。しかし、近年電池を使用する機器の設計者からは、電池形状を機器の形状に合わせたものにするようにとの要望が多く寄せられるようになってきた。この要望に応える形で近年薄型化を意図するものとしてペーパー電池、薄型扁平電池、あるいはプレート状電池と称される薄型の電池が開発されている。これらの電池ケースは現在内側と外側とにニッケルメッキをした銅板、もしくはステンレスを材料として製造されている。また、内部ショート防止のため、あるいはリチウムがケース内に析出するのを防止するために電池容器内部を絶縁化することが行なわれている。しかしながら、上記のように内側と外側とにニッケルメッキをした銅板、若しくはステンレスを電池容器材料として用いた場合、あるいは内部を絶縁化した電池容器の場合、その重量が問題となる。比重は銅で7.8、ステンレスで7.8~8.0であり、更なる容量密度の高いリチウム二次電池を開発するには、より軽い電池容器を提供しなければならなかった。また、電池要素の中で体積もしくは重量あたりに占める割合が大きいのが集電体に用いる金属であり、本部材を軽量にすることでより容量密度の高い二次電池が提供できる。そこで、軽量の金属であるアルミニウム(比重:約2.7)を主とした材質で容器若しくは集電体を構成する方法が採用されるのだが、アルミニウムは電池系で比較的反応性が高く電解質や溶媒の種類によって溶解するという性質を有している。

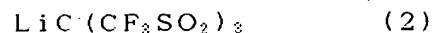
【0003】

【目的】 本発明は、前記の問題を解決して、リチウム電池の容器および/または集電体、特にアルミニウムで作られた容器および/または集電体が実用上腐食が無く、かつ高エネルギー容量を有する電池を提供することを目的とする。

【0004】

【構成】 本発明者等は前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち本発明によれば、少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、リチウムもしくはリチウム化合物からなる負極活物質層、および負極集電体層の積層構造体と外装容器からなり、かつ外装容器がアルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなる二次電池において、電解質層の電解質塩として、下式(1)、(2)、(3)および(4)で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種とスルホン酸Li塩以外の少なくとも一種のリチウム塩とを併用することにより、アルミニウムあるいはアルミニウムを主とする材質からなる容器が、リチウムと反応することがなく、かつ軽量で高エネルギー

一容量を有する電池を製造できることを見だし、本発明を完成した。



(式中、Rはアルキル基であり、qおよびnは正の整数を表わす。ただし、qとnの合計は3である。)

前記スルホン酸Li塩以外のリチウム塩としては、例えばLiX(Xは、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- および $AlCl_4^-$ からなる群から選ばれたものである)で表わされるリチウム塩が挙げられる。前式(1)~(4)のリチウム塩と前式LiXのリチウム塩の混合割合は、モル比で50~2%、好ましくは20~5%である。また、端子部を容器から絶縁された2つの端子とし、該端子がステンレス、ニッケル、もしくはそれらの合金からなる電池とすることにより、容器がリチウムと反応して腐食することのないサイクル特性の良好な電池を得ることができた。

【0005】以下、本発明の二次電池の構成要素について具体的に説明する。本発明の電池において用いられる正極活物質は TiS_2 、 MoS_2 、 Co_2S_5 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 CoO_2 等の遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物およびこれらとLiとの複合体、有機物の熱重合体である一次元グラファイト化物、フッ化カーボン、グラファイトあるいは $10^{-2}S/cm$ 以上の電気伝導度を有する導電性高分子、具体的にはポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン、ポリフタロシアニン、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリピリジン、ポリフェニルベンジジン等の高分子およびこれらの誘導体が挙げられるが、100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示し、無機材料に比べ比較的過放電に強い導電性高分子を使用することが好ましい。また導電性高分子は成形加工性に優れているために従来にはない特徴を生かすことができる。以上のような利点を導電性高分子は有しているが、これを正極に用いた二次電池には活物質の密度が低いこと、体積エネルギー密度が低く、また、電解液中に電極反応に充分足りるだけの電解質が必要であり、かつ充放電反応に伴う電解液濃度の変化が大きいため、液抵抗などの変化が大きくスムーズな充放電を行うには過剰な電解液が必要となるという問題点がある。このことはエネルギー密度を向上させる点で不利となる。これに対し、体積エネルギー密度の高い活物質として、上記無機カルコゲン化合物、無機酸化物を正極に用いることが考えられるがこれらは充放電に伴う電極反応でカチオンの電極中の拡散速度が遅いため急速充放電が難しく、過放電に対して可逆性が悪くサイクル寿命が低下するという問題点がある。また、無機活物質はそのままでは成形加工性が悪いこと、結着剤として4フッ化エチレン樹脂粉末な

どを用いて加圧成形することが多いがその場合電極の機械的強度は十分とはいえず、本発明で問題とされる過放電についてもリチウムイオンが過剰に蓄積されると結晶構造の破壊が起こり、二次電池としても機能を果たさなくなる。

【0006】このような不具合を解決するため、有機および無機の複合活物質、好ましくは有機活物質と粒子状の無機活物質の複合活物質を使用することが考えられる。この場合使用される高分子活物質としてはいずれも、電気化学的なドーピングにより高い電気伝導度を示し、電極材料としてはいずれも $10^{-2}S/cm$ 以上の電気伝導度が要求される。また、イオンの拡散性においても高いイオン伝導度が要求される。これらの高分子材料は電気伝導度の高さが集電能を有し、高分子としての結着能を持ち、さらには活物質としても機能する。また導電性高分子は単なる電位において絶縁化するためこの複合正極材料が過放電状態になったときにも導電性高分子が内部に複合化されている無機活物質に必要以上のリチウムイオンが蓄積されるのを防ぎ、無機活物質の結晶構造の破壊を防いでいる。結果として実質上過放電に強い電極を構成することとなっている。複合電極に用いられる導電性高分子とは(1)活物質としての能力を有する(2)電解液に溶解しない(3)高分子材料間の結着性を有している(4)導電性を示す材料である。このとき無機活物質は導電性高分子に全体を包括される形となり、その結果無機活物質の周り全てが導電性を帯びることとなる。このような導電性高分子としてはポリアニリン(以下、PANIともいう)、ポリピロール、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリフェニルベンジジン等のレドックス活性材料を挙げることができるが特に含窒素化合物において顕著な効果が観られる。これらの導電性高分子材料には導電性もさることながら、イオンの拡散性においても高いイオン導電性が要求されるがこれらの中でも重量あたりの電気容量が比較的大きくしかも安定に充放電のできる材料としてポリアニリン、ポリピロールおよびこれらの共重合体が好ましい。更に好ましくはポリアニリンである。複合電極に用いられる無機活物質は電位平坦性に優れるものが好ましく、具体的にはV、Co、Mn、Ni等の遷移金属酸化物もしくは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物を例示できるが、上記導電性高分子のアニオンの挿入、脱離に伴う電極電位に比較的近いところに放電曲線の電位平坦部がある結晶性五酸化バナジウムが好ましい。

【0007】本発明の電池に用いられる負極材料としては炭素材料が用いられる。炭素質負極活物質としてはグラファイト、ピッチコークス、合成高分子、天然高分子の焼成体が挙げられるが、本発明では(1)フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を400~800℃の還元雰囲気中で焼成することにより得られる絶縁性ないしは半導体炭素、(2)石炭、ピッチ、合成

高分子、あるいは天然高分子を800から1300℃での還元雰囲気中で焼成することにより得られる導電性炭素体、(3)コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子、を2000℃以上の温度で還元雰囲気下焼成してなる炭素体、および天然グラファイトなどのグラファイト系炭素体を用いられるが、(3)の炭素体が好ましく、中でも天然グラファイトおよびメソフェーズピッチ、コークスを2500℃以上の還元雰囲気下焼成してなる炭素体が電位平坦性に優れ好ましい電極特性を有する。炭素体のシート化は炭素体と結着剤から湿式抄紙法を用いたり炭素材料に適当な結着剤を混合した塗料から塗布法により作成される。電極はこれを必要に応じて集電体に塗布、接着、圧着などの方法により担持することにより製造することができる。

【0008】本発明に使用する正極集電体としては例えばステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタンなどの金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維などからなる網や不織布が挙げられる。中でも電気伝導度、化学的安定性、電気化学的安定性、経済性、加工性を考えるとアルミニウム、ステンレスを用いることが特に好ましい。更に好ましくはその軽量性からアルミニウムが好ましい。更に本発明に使用される正極集電体層および/または負極集電体層の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面が大きくなるとともに密着性も向上し電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗料溶液を用いての電極作成においては粗面化処理を施すことにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッチングがあり、これにより集電体を粗面化することができる。特にステンレス鋼の場合はブラスト処理、アルミニウムの場合はエッチング処理したエッチドアルミニウムを用いるのが好ましい。アルミニウムは柔らかい金属であるためブラスト処理では効果的な粗面化を施すことが難しく、アルミニウム自体の変形を招いてしまう。これに対して、エッチング処理はアルミニウムの変形やその強度自体を下げることなく、ミクロのオーダーで表面を効果的に粗面化することが可能であり、アルミニウムの粗面化としては最も好ましい方法である。

【0009】本発明に使用する電解液としては有機非水系極性溶媒を使用するが、有機非水系極性溶媒として非プロトン性でかつ高誘電率のものが好ましい。その具体例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチrolakton、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。特に、カーボ

ネート系化合物の中でも直鎖状のジメチルカーボネートを含む系の電池では充放電効率、自己放電特性あるいはサイクル特性などに優れている。有機非水系極性溶媒は1種類のみを使用しても2種類以上混合してもよいが、本発明によればプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒を用いることにより、正負極の自己放電を抑え、サイクルによる容量の劣化を抑えることが可能である。また、従来エチレンカーボネートの低温による凝固が電池の低温特性を決定していたが、エチレンカーボネートと同様なカーボネート系材料であるプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートを混合することにより、低温による凝固を防ぎ、電池の低温特性の改善をすることができる。電解質濃度は使用する正極、電解質および有機非水系極性溶媒の種類などによって異なるので一概に規定することはできないが、通常0.1~10mol/lの範囲とするのがよい。

【0010】本発明に用いられる固体電解質としては例えば無機系ではAgCl、AgBr、AgI、LiI、等の金属ハロゲン化物、RbAg₄I₅、RbAg₄I₄CNイオン伝導体などが挙げられる。また有機系ではポリエチレンオキサライド、ポリプロピレンオキサライド、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリル等をポリマーマトリクスとして電解質塩を溶解せしめた複合体、あるいはこれらの架橋体、低分子ポリエチレンオキサライド、ポリエチレンイミン、クラウンエーテルなどのイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質が挙げられる。ゲル状高分子固体電解質は通常の電解液に重合性化合物を加え、熱あるいは光によって重合を行い電解液を固体化するものである。より具体的にはWO91/14294記載のものが用いられる。重合性化合物としてアクリレート（たとえばメトキシジエチルグリコールメタアクリレート、メトキシジエチルグリコールジアクリレート）系化合物を過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、メチルベンゾイルホルメート、ベンゾインイソプロピルエーテル、等の重合開始剤を用いて重合させ電解液を固体化するものである。このような固体電解質の中でイオン導電度、可とう性の点からゲル状高分子固体電解質を用いることが望ましい。本発明においてゲル状固体電解質に用いる電解質塩としてはリチウム（ビス）トリフルオロメタンスルホンイミドとリチウムテトラフルオロボレートとを混合してなるものが好ましく、これによりアルミニウムの腐食を抑えるばかりでなく、高エネルギー密度と高いサイクル特性とを兼ね備えたリチウム二次電池を提供できることが見いだされた。本発明の電池においてはセパレーターを使用することができる。セパレーターとしては電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ溶液保持に優れたものを使用するのがよい。そのようなセパレーター例としてはガラス繊維、フィルター、ポリエステ

ル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレンなどの高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とそれらの高分子繊維を混用した不織布フィルターなどを挙げることができる。

【0011】以下、本発明の二次電池を、実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明の電池は以下の実施例に示すものに限定されるものではなく、電池ケースの大きさ、厚さ、材質、端子の位置、上蓋との溶接方法、正極・負極の種類など細部については用途等を考慮してそれぞれ変更されるものである。

【0012】実施例1

図1において1は正極板であり、化学重合して得たPANI粉末をN-メチルピロリドンに溶解したPANI溶液に、平均粒子 $5\mu\text{m}$ の V_2O_5 粉末をPANIに対し $\text{PANI}:\text{V}_2\text{O}_5=3:7$ の重量比で上記溶液に均質に混合した塗布液を厚さ $20\mu\text{m}$ のSUS箔の両面に塗布・乾燥し、所定の寸法に切断することによって得た。電極の大きさは $44\times 77\text{mm}$ で厚さは $150\mu\text{m}$ である。2は負極であり負極活物質としてコークスを 2500°C で焼成した炭素を47.4重量部、ポリビニリデンフルオリド5.2重量部、n-メチルピロリドン47.4重量部からなる塗布用溶液をブラスト処理を施したステンレス鋼(SUS304)集電体上両面に塗布し、 80°C で乾燥させることにより得られたものを(大きさ $45\times 78\text{mm}$ 、厚さ $150\mu\text{m}$)用いた。3はセパレーターに1.8M濃度の $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2+0.2\text{M}$ 濃度 LiBF_4 /(プロピレンカーボネート+ジメトキシカーボネート+エチレンカーボネート)の電解液80%、エトキシジエチレングリコールアクリレート19.2%、ベンゾインイソプロピルエーテルを0.8%混合した高分子固体電解質組成物を浸透させ、高圧水銀灯を照射し、ゲル化させたものを用いた。これらの電極群を8対向となるように積層した後JIS高力アルミニウム合金第1種製の電池ケース4(壁厚 $300\mu\text{m}$)に挿入した。次に各正極から取り出し重ねたステンレス製のリード5を6のニッケル製正極端子にスポット溶接する。また各負極から取り出し重ねたニッケル製のリード7を8のニッケル製負極端子にスポット溶接する。そして上蓋9をケース4にかぶせ、周囲を融着することにより完成電池とした。この電池の完成寸法は $48\times 85\times 3\text{mm}$ である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0013】実施例2

本実施例の電池は、正極の集電体を厚さ $20\mu\text{m}$ のエッチドアルミニウムを用いた他は実施例1と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0014】実施例3

セパレーターには1.8M濃度の $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2+0.2\text{M}$ 濃度 LiPF_6 /(プロピレンカーボネート+ジメトキシカーボネート+エチレンカーボネート)の電解液80%、エトキシジエチレングリコールアクリレートを19.2%、ベンゾインイソプロピルエーテルを0.8%混合した高分子固体電解質組成物を浸透させ、高圧水銀灯を照射し、ゲル化させたものを用いた他は実施例2と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0015】実施例4

本実施例の電池は、コークスを 2500°C で焼成した炭素と天然グラファイトとを1:1で複合したものを負極活物質とした他は実施例3と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0016】実施例5

セパレーターには1.8M濃度の $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2+0.2\text{M}$ 濃度 LiBF_4 /(プロピレンカーボネート+ジメトキシカーボネート+エチレンカーボネート)の電解液80%を用いる以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0017】実施例6

セパレーターには1.8M濃度の $\text{LiCH}_3(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2+0.2\text{M}$ 濃度 LiBF_4 /(プロピレンカーボネート+ジメトキシカーボネート+エチレンカーボネート)の電解液80%を用いる以外は実施例1と同様の電池を作製した。

【0018】比較例1

本比較例の電池は、セパレーターに2M濃度 LiCF_3SO_3 /(プロピレンカーボネート+ジメトキシエタン) (体積比7:3)の電解液80%、エトキシジエチレングリコールアクリレートを19.2%、ベンゾインイソプロピルエーテルを0.8%混合した高分子固体電解質組成物を浸透させ、高圧水銀灯を照射し、ゲル化させたものを用いた以外は実施例1と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0019】比較例2

本比較例の電池は、SUS304製の電池ケース(壁厚 $300\mu\text{m}$)を用いた以外は実施例1と同様の構成の電池である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0020】比較例3

本比較例の電池は、セパレーターに2M濃度 LiBF_4 /(プロピレンカーボネート+ジメトキシカーボネート+エチレンカーボネート)の電解液80%、エトキシジエチレングリコールアクリレートを19.2%、ベンゾインイソプロピルエーテルを0.8%混合した高分子固体電解質組成物を浸透させ、高圧水銀灯を照射し、ゲル化させたものを用いた他は実施例3と同様の構成の電池

である。図2に本電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す。

【0021】以下、本発明の具体的実施態様を示す。

1. 少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、リチウムもしくはリチウム化合物からなる負極活物質層、および負極集電体層の積層構造体と外装容器からなる二次電池において、該外装容器がアルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなり、かつ電解質層の電解質塩が前式(1)、(2)、(3)および(4)で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種とスルホン酸Li塩以外の塩とを併用するものであることを特徴とする二次電池。

2. 前記1の二次電池において、スルホン酸塩Li以外のLi塩が、 LiX (X は、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- および $AlCl_4^-$ からなる群から選ばれたもの)である二次電池。

3. 前記1ないし2の二次電池において、端子が容器から絶縁されておりステンレス、ニッケル、またはその合金からなる二次電池。

4. 前記1ないし3の二次電池において、正極活物質層が無機活物質材料と導電性高分子材料との複合材料である二次電池。

5. 前記1ないし4の二次電池において、無機活物質材料がV、Co、Mn、Ni等の遷移金属酸化物もしくは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物であり、導電性活物質材料がポリアニリンである二次電池。

6. 前記1ないし5の二次電池において、無機活物質材料が五酸化バナジウムである二次電池。

【0022】7. 前記1ないし6の二次電池において、負極活物質が炭素材料で構成されたものである二次電池。

8. 前記1ないし7の二次電池において、正極および/または負極集電体層が、表面が粗面化されているものである二次電池。

9. 前記8の二次電池において、正極集電体層がブラスト処理したステンレス鋼である二次電池。

10. 前記8ないし9の二次電池において、正極集電体層がエッチング処理したエッチドアルミニウムである二次電池。

11. 前記8ないし10の二次電池において、負極集電体層がエッチング処理した圧延銅箔である二次電池。

【0023】12. 前記1ないし11の二次電池において、電解質の溶媒が、非プロトン性でかつ高誘電率の有機非水系極性溶媒を含有するものである二次電池。

13. 前記12の二次電池において、有機非水系極性溶媒が、ジメチルカーボネートを含有するものである二次電池。

14. 前記12の二次電池において、有機非水系極性溶媒が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合溶媒である二次電池。

池。

15. 前記1ないし14の二次電池において、電解質層の電解質塩がリチウム(ビス)トリフルオロメタンスルホンイミドとリチウムテトラフルオロボレートを含むものである二次電池。

16. 前記1ないし15の二次電池において、電解質層が固体電解質である二次電池。

【0024】

【効果】

1. 請求項1

電解質層の電解質塩として、前式(1)、(2)、(3)および(4)で示されるスルホン酸塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種と、スルホン酸Li塩以外の少なくとも1種のリチウム塩、特にLiX (X は前記に同じ)で表わされるLi塩とを併用することにより、アルミニウムまたはアルミニウムを主とする材質からなる電池において、電池容器がリチウムと反応することがなく、電池全体を軽量化でき、ひいては内部要素が同容量のものでも重量当りの容量密度が向上し、また高いサイクル特性が得られるという効果が得られる。

2. 請求項2

端子部が容器から絶縁された2つの端子とし、該端子がステンレス、ニッケル、もしくはそれらの合金からなる電池とすることにより容器がリチウムと反応して腐食することのないサイクル特性の良好な電池を得ることができ。

3. 請求項3

正極活物質層が無機活物質材料と導電性高分子活物質材料との複合材料とすることにより、過放電時においても正極が劣化することのない電池が得られた。

4. 請求項4

複合材料の無機活物質材料が五酸化バナジウムであり、導電性活物質材料がポリアニリンとすることにより高い容量と生産性を有した電池が得られた。

5. 請求項5

プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートおよびジメチルカーボネートの混合溶媒を用いることにより正負極の自己放電を抑え、高エネルギー密度と高いサイクル特性とを兼ねそなえた電池を得た。

8. 請求項6

電解質層が固体電解質であることにより高い容量でありながら生産性に優れた電池が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の電池の断面構造を示す図である。

【図2】各実施例と各比較例の電池の重量当りの容量密度とサイクル特性を示す図である。

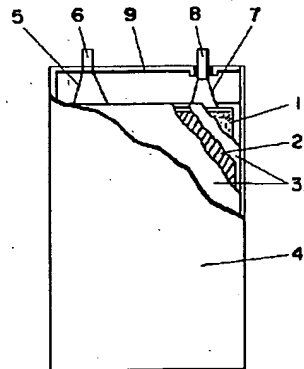
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレーター

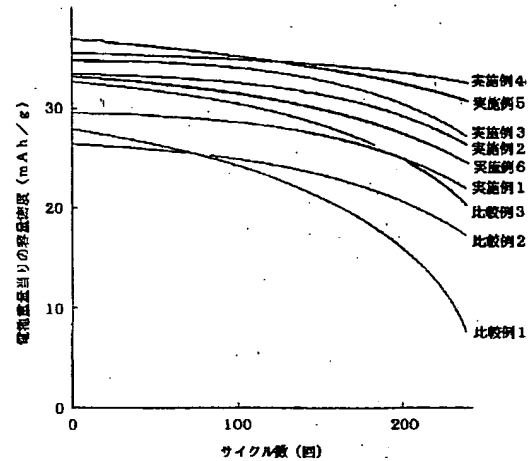
- 4 電池ケース
5 正極リード
6 正極端子

- 7 負極リード
8 負極端子
9 上蓋

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 林 嘉隆
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 黒沢 美子
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 片桐 伸夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 加幡 利幸
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 大澤 利幸
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

THIS PAGE BLANK (USPTO)